BREVE METODO PRATICO DA SEGUIRSI NELLO STUDIO DELLA ANALISI CHIMICA...

Enrico Comboni



BREVE METODO PRATICO

DA SEGUIRSI NELLO STUDIO

DELLA

ANALISI CHIMICA QUALITATIVA

SECONDO IL SISTEMA DI FRESENIUS

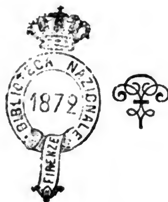
AD USO

DEGLI STUDENTI DI FARMACIA

PER CURA DI

ENRICO COMBONI

laureando in chimica e farmacia



BRESCIA

Tipografia Apollonio

1871.

A' MIEI OTTIMI

GENITORI

Prefazione.

Qualunque sia la parte della chimica, cui si prenda a trattare, è sempre un' argomento non lieve e che abbisogna di saldi principii perchè lo svolgimento sia chiaro e riesca facile a comprendersi.

Spinto da varii amici a fare di pubblica ragione questo brevissimo mio lavoro, e molto più per inaugurare l' esame di laurea, il quale versa in questa scienza, mi vi addattai di buon grado, colla speranza che non riuscirò inutile per chi, dilettandosi della chimica, vorrà studiarne il punto più importante.

Fra le molteplici sue parti forse io scielsi la più ardua; ciononostante mi lusinga assai il pensiero ch' io, di questa trattando solamente il procedimento pratico, sarò compatito, avuto riguardo agli innumerevoli errori in cui cadono i giovani principianti, la mente de' quali è carica solo di confusa teoria.

L' analisi chimica è, per così dire, la chiave della scienza dei corpi; è quella che spiegò i più inesplicabili fenomeni, e che tanto cooperò allo sviluppo di altre scienze affini.

Essa dividesi in qualitativa *e* quantitativa *secondo lo scopo cui tende.*

Di queste due parti ne tratterò una, e precisamente la qualitativa, *con la sola idea di guidare il principiante nelle operazioni puramente pratiche, potendo poi da sè innoltrarsi in un esame più severo.*

Dietro le mie esercitazioni, e facendo tesoro delle lezioni udite, mi studierò di riuscire più chiaro che potrò, preesponendo alcune generalità intorno all' analisi assai necessarie, e quindi prendendo a trattare i gruppi che la costituiscono.

Milano, li 20 Maggio 1871.

C. E.

INTRODUZIONE ED ANALISI CHIMICA

L' analisi chimica è quella che si occupa della composizione dei corpi, e del rapporto ponderale degli elementi che li compongono; ne consegue che essa si distingue in *qualitativa e quantitativa.*

Noi ci occuperemo solo dell' analisi qualitativa, come quella che meglio corrisponde agli scopi dell' arte farmaceutica.

Per istituire un' analisi fa duopo ricorrere all'azione di altri corpi. Le mutazioni che vi si inducono diconsi *reazioni,* ed i corpi che le producono *reattivi.* I reattivi ponno essere o gassosi, o liquidi, o solidi.

L' analisi qualitativa può compiersi per via secca e per via umida.

Nell' analisi per via secca si ricorre quasi sempre all' azione del calore, sottoponendo il corpo al dardo delle fiamma ossidante o riducente mediante l' uso del cannello ferruminatorio.

I reattivi solidi sono: il carbonato di soda, il sale di fosforo, il borato di soda, il nitrato di potassa, il cianuro di potassio, l' acido borico.

Nell' analisi per via umida si adoperano dei sali, degli acidi e delle basi.

I reattivi si dividono in tre grandi sezioni, cioè: *generali, speciali e sensibili.*

Generali sono quelli capaci di dar luogo ad uguali reazioni in corpi di diversa specie.

Speciali quelli che ne producono in una serie limitata di corpi.

Sensibili quelli che danno luogo a reazioni, benchè adoperati in quantità piccole infinitesimali.

Per es. sono reattivi generali l'acido solfidrico, il carbonato di ammoniaca, il solfidrato di ammoniaca ecc.; sono speciali, l'acido tartrico della potassa, il cloruro palatinico, l'antimoniato di potassa ecc.

Molti pci sono i reattivi sensibili, ed a questi ponno appartenere sia gli speciali come i generali.

I reattivi versati in una soluzione danno luogo a tre sorta speciali di reazioni, cioè: a svolgimento di gas, a cambiamento di colore ed a precipitati, oltre lo sviluppo di calorico, ed abbassamenti di temperatura.

L'analitico da questi cambiamenti può dare il giudizio sulla natura del corpo; ma bene spesso essendo questi dati per lui insufficienti, deve far tesoro del colore del precipitato, del suo stato d'aggregazione molecolare e del modo in cui si comporta con altri reattivi.

Riguardo allo stato d'aggregazione il precipitato può essere cristallino, gelatinoso, fioccoso, coaguloso, polverolento. Inoltre i precipitati si distinguono in solubili in un'eccesso di precipitante; solubili mediante l'azione di altro precipitante, ed in insolubili affatto in tutti i reattivi. Esaminiamo ora le condizioni di queste reazioni. Il complesso di reazioni che si ottiene mescolando un acido con un sale, un sale con una base, ed un sale con un altro sale, costituisce le leggi di Berthollet.

A. *L'acido con un sale.* — Mettendo a contatto un sale con un acido avviene la decomposizionedel sale; I.° quando l'acido dà luogo ad un composto insolubile. Per es. BaO, NO^5 + HO, SO^3 = BaO, SO^3 + HO, NO^5. Infatti il solfato di barite è insolubile; II.° quando l'acido del sale è insolubile per es.: KO, SO^2 + Si O^3 = KO, Si O^3 + SO;^{2} III.° quando l'acido che si mette a reagire ha un coefficiente di ebolligione molto elevato; per es. KI + 2 SO^3, HO, = KO, SO,^{3} + SO^2 + I + 2 HO.

B. *Le basi coi sali.* = Mettendo una base a contatto con un sale per via umida avviene la decomposizione del sale ogni volta che: I.° la base può dar luogo ad un composto insolubile per es. KO, SO^3 + BaO, HO = BaO, SO^3 + KO, HO. II.° quando l'ossido del sale è insolubile, per es. MgO, C^2O^4 + 2 KO, HO = 2 KO, CO^2 + MgO, HO. III.° quando la base del sale è solubile, per es. NH^4Cl + NaO = Na Cl + NH^3 + HO.

C. *Sali con sali.* — Succedono reazioni fra due sali alloraquando si esercita una mutua azione fra le basi e gli acidi che li compongono, per es. Ba Cl + Zn O, SO^3 = BaO, SO^3 + Zn Cl.

In generale succede quando danno luogo ad un sale insolubile. Producendosi un sale solubile la decomposizione ha luogo ancora quando diverso è il coefficiente di ebollizione; il precipitato è quello che lo ha minore, per es. NaO, NO^5 + K Cl = Na Cl + KO, NO^5; — evaporando a bagnomaria la soluzione dei due sali, si ottiene precipitato il nitrato di potassa come quello che ha un coefficiente d'ebollizione molto basso. Mescolando pertanto due sali solubili, pare che i due sali rimangano inerti l'uno verso l'altro; senonchè l'inerzia loro è apparente finchè avviene lo scambio fra i componenti.

Si sciolgono nell'acqua acetato di potassa e nitrato di piombo; nell'atto della mescolanza non si ha precipitazione, ma se si esamina il liquido si troveranno insieme esistenti, i quattro sali cioè: acetato di potassa e di piombo, nitrato di potassa e di piombo.

Tutte queste decomposizioni succedono dietro rapporti determinati, i quali diconsi coefficienti di decomposizione.

Generalità.

All'analitico è indispensabile un piccolo ripostiglio, il quale raccolga i più necessarj reagenti ed oggetti, che occorrono pell' analisi qualitativa. Essi si limitano a pochi.

Un numero discreto di provette, alcune capsule di porcellana di diversa capacità, imbuti di vetro, vasi da precipitare, lamina e filo di platino, cannello ferruminatorio, lampada a spirito, un piccolo apparecchio a sviluppo di gas acido solfidrico, carta da filtro, un mortaretto d' agata, e da ultimo i seguenti reattivi scevri di impurità:

Acqua distillata, acido cloridico, acido nitrico, acqua regia, acido solforico, acido acetico, acido ossalico, acido tartrico, acido idrofluosilicico, ossolato d'ammoniaca, carbonato d' ammoniaca, ammoniaca, cloruro ammonico, solfidrato di solfuro ammonico. fosfato d' ammoniaca, molibdato d'ammoniaca, potassa caustica, soda caustica, carbonato di potassa, cromato e bicromato di potassa, joduro di potassio, cianuro di potassio, antimoniato di potassa, nitrato di potassa, cianuro ferroso potassico, cianuro ferrico potassico, acetato di potassa, solfato di potassa, ni-

trito di potassa, carbonato di soda, fosfato di soda, borato di soda, acetato di soda, nitrato d'argento, nitrato mercurioso, cloruro di bario, barite caustica, solfo cianuro di potassio, carbonato di barite, cloruro ferrico, cloruro di platino, calce caustica, solfato di calce, solfato di magnesia, acetato di piombo, carte esploratorie.

Principali operazioni,

Evaporazione a secco è quell'operazione che si compie, o nella capsula, o sulla lamina di platino, ed ha per scopo l'eliminazione dell'acqua, o deaquificazione.

Non di rado occorre portare il grado di calore ad alta temperatura, o per scacciare sali ammonici, o per ridurre alcune sostanze, e ciò si ottiene continuando il riscaldamento oltre l'essicazione; è utile avvertire che quando la sostanza si avvicina all'essicazione bisogna diminuire il grado di calore, diversamente essa crepitando verrebbe gettata fuori della capsula; i sali ammoniacali s'intendono eliminati quando non si vedono più i vapori caratteristici.

Disaggregazione è l'operazione, pella quale una sostanza da insolubile viene resa solubile in appropriati reattivi. In generale si adoperano i carbonati alcalini, od il cianuro di potassio.

Supponiamo che trattata una miscela di corpi del secondo gruppo coll'acido più forte ed a caldo, la soluzione sia parziale; noi allora sospetteremo la presenza di solfati, di fosfati neutri, di carbonati, i quali, ad eccezione del solfato di magnesia, sono tutti insolubili. Allora si filtra, si lava bene il filtro e si cerca di ridurlo meno imbevuto d'acqua che sia possibile.

Sopra un po' di carbone ridotto in apposite forme si pratica una cavità a guisa di imbuto, osservando che sia poca la profondità e pronunciata la circonferenza.

In questa cavità si mette del cianuro di potassio, indi il filtro piegato bene sopra sè stesso, a guisa di palla; col cannello si spinge il dardo sopra la sostanza fino a che si giudica che la disaggregazione sia avvenuta: colla lamina di un coltello si toglie il tutto dalla cavità, si tratta con acido cloridrico, si filtra ed il liquido conterrà sciolta la sostanza che prima era insolubile.

Tale operazione la si può compiere anche nella capsula portando la sostanza col riducente ad alta temperatura.

Nella filtrazione fa duopo osservare alcune cautele; semplici sì ma non meno necessarie.

Il filtro deve essere proporzionato all'imbuto, e non deve mai debordare; anzi è meglio che fra l' imbuto ed il filtro nella sua maggior circonferenza siavi un po' di margine. Non si passa mai alla filtrazione senza aver previamente bagnato il filtro con acqua; e ciò perchè le molecole del precipitato internandosi nei meati del tessuto del filtro renderebbero lenta e difficile la filtrazione. — Succede non di rado di dover filtrare sostanze dotate di grandissima suddivisibilità, come sarebbero il solfo, il solfato di barite ecc. e quindi il liquido passa torbido; allora bisogna continuare a riversare il filtrato fino a che il liquido è limpido e sempre sul medesimo filtro.

Prima di adoperare qualsiasi oggetto necessario per una reazione fa duopo che sia ben lavato con acqua distillata, essendo la comune accompagnata sempre da sali che nell'analisi potrebbero indurre degli errori.

Nell' analisi per via secca alcune volte occorre fare

la perla, la quale assunta una colorazione, ci fornisce i dati di conoscere l' entità del corpo che gli fu insieme fuso.

Essa la si ottiene ponendo sopra una estremità del filo di platino (piegata in modo come indica la figura 1) del borace; questo dapprima sotto l' azione del dardo si deaquifica gonfiandosi, poscia si fonde ed assume l'apparenza di una perla di cristallo limpidissima; sopra di essa si pone la sostanza che si vuol scoprire, indi si torna a fondere, mantenendo la massa fusa fino a che abbia assunto un' aspetto uniforme.

Diventando fredda la perla essa prenderà la colorazione caratteristica del corpo che fu fuso assieme.

Il filo di platino deve essere rigorosamente pulito.

Come si faccia poi ad usare del cannello, la sola pratica può insegnare, dovendosi far mantice della bocca; il dardo deve sempre continuare, e lo stomaco non deve prender parte nell' operazione, riuscendo ciò assai dannoso. Per ben compiere un' analisi fa duopo stabilirsi un ordine di procedimento, tale che si possano mandare a termine quelle dei singoli sottogruppi senza dar luogo a confusioni, e mettendo in ordine progressivo le reazioni compiute; così operando con un colpo d' occhio sopra i precipitati, i liquidi ecc. ottenuti, si ripassa l' analisi intiera.

Varii sono i metodi d'analisi; noi sceglieremo fra essi il metodo di Fresenius come quello che sembra generalmente adottato.

Egli si divide in quattro parti; la prima si occupa della soluzione dei corpi: la seconda della divisione di tutti questi corpi in varj gruppi, ciò che si ottiene coi reattivi generali; nella terza si dividono i corpi dei gruppi

analitici in altri sottogruppi, mediante reattivi appositi; nella quarta si individualizza il corpo analizzato trattandolo coi reattivi specifici.

PARTE I.

Dei solventi.

Per sciogliere un corpo bisogna ricorrere a dei solventi opportuni, i quali ponno essere inorganici. Ai primi appartengono l' acido cloridrico, l' acido nitrico, di rado l' acido solforico.

Ai secondi l' alcool, l' etere ed il cloroformio.

L' acqua versata sopra un sale può scioglierlo completamente ed allora tutto è finito: ma in altri casi può dar luogo a delle soluzioni parziali, e quindi a dei precipitati, e meglio a dei sedimenti.

Raccogliendo e filtrando il liquido se esso non presenta traccia della sostanza con cui venne messo a contatto, si passa ad un' altro solvente, all' acido cloridrico.

Molte volte però l'acqua può determinare la formazione di un precipitato in una sostanza che sulle prime ci sembra solubile; questo accade quando un corpo non è solubile che in una data quantità di acqua.

L' acido cloridico come solvente si può considerare simile all' acqua; messo a contatto con un corpo può scioglierlo completamente, parzialmente, o menomamente, o dar luogo a dei precipitati speciali, determinare speciali reazioni, come sarebbero: svolgimento di gas, dei quali l' analitico deve farne conto.

Si ottiene sviluppo di gas, acido carbonico, acido solfidrico, acido solforoso, di gas cloro? attribuiremo la presenza di carbonati, solfuri, solfiti e cloruri ecc.

È chiaro che per riconoscere la natura dei gas suddetti occorrono altri corpi; l'acido carbonico intorbida l'acqua di calce, dando luogo a CaO, CO^2; l'acido solfidrico annerisce la carta imbevuta di una soluzione di un sale di piombo, o d'argento, dando il solfuro del metallo; l'acido cloridrico si copre del colore azzurro che assume la carta inzuppata in una miscela di amido e di joduro di potassio, l'iodio a contatto del cloro si isola e colora l'amido.

Riconosciuto che il corpo è insolubile nell'acetato cloridrico si ricorre ad un solvente più energico, qual'è l'acido nitrico. Ed anche qui abbiamo i quattro casi suaccennati, cioè o lo scioglie del tutto, o parzialmente, o non lo scioglie o sviluppa gas.

Alloraquando un corpo è insolubile nei solventi inorganici suaccennati, si passa alla disaggregazione, della quale parlammo indietro. Sono insolubili i solfati di barite, di stronziana, di piombo, l'acido stannico e metatastannico, i cloruri d'argento e mercurio, i silicati ecc; tutti questi per essere analizzati secondo il metodo di Fresenius vanno disaggregati.

PARTE II.

Scissione nei gruppi analitici.

Per scindere un corpo nei diversi gruppi analitici fa duopo ricorrere ai reattivi generali, i quali come sappiamo ne stanno alla testa.

Acido cloridrico. — I corpi precipitati da questo reagente sono: piombo, argento, mercurio; tutti allo stato di cloruri.

Acido solfidrico. — Esso precipita: arsenico, stagno, antimonio, platino, oro, piombo, mercurio, rame, argento, cadmio, bismuto; tutti allo stato di solfuri.

Solfidrato d'ammoniaca. — Precipita: cobalto, nikel, alluminio, zinco, ferro, manganese, cromo; tutti allo stato di solfuri, a differenza dell'alluminio e cromo, i quali vengono precipitati allo stato di sesquiossidi.

Carbonato d'ammoniaca. — Precipita: calcio, bario, stronzio, magnesia; tutti allo stato di carbonati.

Rimangono potassa, soda, litina ed ammoniaca, i quali non vengono precipitati dai reattivi generali. Si abbia per es. una miscela di varj sali da analizzare. Incomincio a trattare la loro soluzione col primo reagente generale, cioè acido cloridrico; il precipitato separato dal liquido apparterrà al gruppo acido cloridrico.

Dopo di avere filtrata la soluzione, prima di passare al secondo reagente bisogna seguire due norme, le quali vanno osservate scrupolosamente, ogni qual volta si separano i precipitati dalle soluzioni: I. nel precipitato ottenuto ponno esservi traccie dei corpi che ancora trovansi in soluzione, e quindi bisogna lavarlo ben bene con acqua distillata fino a che fattone volatilizzare una goccia sulla lamina di platino non dia residuo: II. bisogna assicurarsi se la precipitazione dei corpi del primo gruppo è avvenuta intieramente. Per ció fare nel liquido filtrato si versa ancora un po' del primo reattivo, e se si ottiene precipitazione si torna a filtrare fino a che il liquido rimanga inalterabile dietro versamento di nuova porzione del primo reagente.

Si passa di poi al secondo reagente ed il precipitato che si ottiene lo si ascrive ad uno dei gruppi che da esso vengono precipitati, e così si procede sino all'ultimo dei reattivi generali; allora avremo separati i singoli gruppi.

PARTE III.

Scissione dei gruppi analitici nei corpi che li costituiscono.

Per vedere più chiaro e meno confuso il procedimento pratico analitico, anzi che prender le mosse dal primo gruppo sarà bene incominciare coi due ultimi come quelli che sono più semplici e che facilmente compresi c' instradano alla ricerca dei primi. Di questi due gruppi, uno non è precipitato dai reattivi generali, sarà quindi facile la sua separazione.

Gruppo carbonato d' ammoniaca, e gruppo insensibile ai reattivi generali.

Al primo appartengono: barite, stronziana, calce e magnesia; al secondo: potassa soda ed ammoniaca.

Abbiasi da analizzare una soluzione contenente tutti i corpi ascritti a questi due gruppi.

S' incomincia ad osservare se la soluzione è acida, in tal caso si neutralizza con ammoniaca e poi si passa alla divisione dei gruppi, ciò che si fa versando nella

soluzione del carbonato d' ammoniaca, osservando però di aggiungere prima un sale ammonico (generalmente il cloruro ammoniaco) onde impedire alla magnesia di precipitare, riuscendo la sua separazione più facile nel gruppo potassa, soda od ammoniaca.

Col versare nella soluzione il carbonato ammonico si ottengono precipitati la barite, stronziana e calce; si filtra, e nel liquido che passa vi saranno disciolti potassa, soda, magnesia ed ammoniaca; per ora, supposto che il precipitato sia completo, si pone da una parte questo liquido, e si procede alla separazione dei corpi che abbiamo sul filtro. Sono essi solubili nell' acido cloridrico diluito; perciò in una provetta si diluisce un poco di quest' acido, e lentamente si versa sul filtro girando intorno, onde si redisciolga tutto il precipitato ottenuto col carbonato d' ammoniaca. Il liquido che passa si divide in tre parti; nella prima si osserva se havvi barite, la quale dà un precipitato bianco istantaneo col solfato di calce; nella seconda si cerca la calce, e ciò si fa versandovi del solfato di potassa, il quale precipita barite e stronziana, in modo che filtrando, nel liquido che passa si rinverrà la calce coll' ossalato d' ammoniaca; nella terza porzione si ricerca direttamente la stronziana.

A tale scopo si pone il liquido in una capsula, vi si versa dell' acido idrofluosilicico, e si evapora a secco riprendendo il residuo con alcool, si filtra e sul filtro rimarrà il fluosilicato di barite insolubile nell' alcool; la soluzione che passa, contenente stronziana e calce, si evapora di nuovo a secco; una parte del residuo si assaggia al cannello per scoprire la stronziana, la quale imparte alla fiamma una colorazione rossa; l' altra parte si riprende con acqua ed il liquido si divide in due parti;

in una (ed è la più poca) si versa dell' acido idrofluosilicico per accertarsi se la barite è stata eliminata intieramente; nella seconda parte si versa del solfato di calce, e dopo qualche tempo precipita in bianco la stronziana.

Ora prendiamo ad esaminare il liquido che lasciammo a parte dopo la precipitazione ottenuta col carbonato d' ammoniaca, il quale conterrà potassa, soda, magnesia, ed ammoniaca.

In poca quantità di esso si versa del fosfato ammonico per accertarsi se vi è magnesia; in tal caso si otterrà un precipitato cristallino di fosfato ammonico magnesiaco; l' ebollizione rende più visibile il precipitato, dato il caso che la magnesia vi fosse in piccole traccie.

Constatata la presenza della magnesia, si pone il rimanente liquido in una capsula, si evapora a secco e colla calcinazione si eliminano i sali ammoniacali, perocchè essi impedirebbero alla magnesia di precipitare; si riprende il residuo con acqua e colla barite caustica in eccesso si precipita la magnesia, si filtra, e nel liquido filtrato versando ammoniaca e carbonato ammonico si scaccia l'eccesso di barite impiegato; si torna a filtrare ed il liquido si evapora di nuovo a secco, si scacciano i sali ammoniali ed il residuo, ripreso con acqua, si divide in due parti; nell' una coll' antimoniato di potassa si precipita la soda; nell' altro, o coll' acido tartrico e col cloruro platinico alcoolico si precipita la potassa.

La soda e la potassa si riconoscono anche al cannello, dando la prima una colorazione gialla; la seconda violetta.

La colorazione gialla però della soda copre quella violetta della potassa; si rimedia a ciò guardando la fiamma attraverso un vetro colorato in azzurro.

La ricerca dell'ammoniaca si fa in una piccola parte di liquido primitivo; si aggiunge a questo della calce caustica e si fa bollire; l'ammoniaca viene scacciata e la si riconosce, dal suo odore caratteristico, o colla carta di tornasole arrossata da un acido, o finalmente con la bacchetta di vetro inumidita di acido cloridrico diluito, dando con questo i vapori bianchi caratteristici.

Primo, secondo e terzo gruppo.

Conosciamo i corpi appartenenti al primo e secondo gruppo; osserviamo quindi quelli del terzo unitamente ai primi due.

Quando noi abbiamo una soluzione contenente i corpi ascritti al primo, secondo e terzo gruppo, per conoscerli e seperarli si procede nel modo seguente:

Si neutralizza dapprima la soluzione con ammoniaca, se quella è acida, si versa poi il cloruro ammonico per impedire alla magnesia di precipitare, indi il solfidrato di solfuro ammonico, e con questo si ottengono precipitati i corpi del terzo gruppo cioè:

Nikel, cobalto, alluminio, cromo, zinco, ferro, manganese, allo stato di solfuri, ad eccezione dell'alluminio e cromo, che precipitano allo stato di sesquiossidi.

Rimarranno disciolti i corpi del primo e secondo gruppo. Si passa alla filtrazione, e nel liquido filtrato si versa dell'acido cloridrico fino a reazione acida, onde precipitare il solfo del solfidrato ammonico, il quale indurrebbe errori nel proseguimento dell'analisi, la quale per questo liquido si fa come più sopra dicemmo; cioè: come al primo e secondo gruppo. Prendiamo ora ad os-

servare il precipitato che abbiamo sul filtro, ottenuto col solfuro ammonico; la colorazione nera del medesimo ci indica già la presenza dei solfuri di ferro, nikel e cobalto; vi si versa dell' ac. cloridrico diluito, il quale ridiscioglie ferro. zinco, manganese, cromo ed alluminio, e lascia indisciolti nikel e cobalto.

Nel liquido che filtra, dopo aver ben lavato ciò che rimane sul filtro, si versa, della potassa caustica, in eccesso, la quale precipita ferro, manganese, cromo, e l'eccesso tien disciolti alluminio e zinco; si filtra, e durante la filtrazione si cerca di scoprire i corpi rimasti indisciolti nell'acido cloridico diluito, che dovrebbero essere nikel e cobalto.

Per ciò fare se ne prova un poco col cannello facendo la perla; se essa risulta d' una colorazione rosso bruna o grigia (e ciò a norma della quantità che si impiega) si esclude il cobalto, dando questo una colorazione azzurra; diversamente ottenendo la perla azzurra, siccome questa vela il colore che potrebbe dare il nikel, si procede alla separazione dei due corpi.

Si disciolgono con acido cloridrico concentrato, e nella soluzione si versa del nitrato di potassa in quantità, poi si aggiunge od acido acetico, od acetato di soda sino a che si ottiene reazione acida, ed il cobalto mediante moderato calore precipita sotto forma di nitrito cobaltico potassico: si evapora a secco e si riprende il residuo con alcool, nel quale il nitrito cobaltico potassico è insolubile; si filtra e nel liquido filtrato tuffando la perla di borato sodico e rifondendola essa col raffreddamento assumerà il colore caratteristico del nikel; se la perla rimarrà limpida sarà segno che la colorazione azzurra della prima perla era di solo cobalto.

Ritornando ora alla reazione ottenuta colla potassa caustica, si osserva di dividere il liquido filtrato in due parti; in uno di esse si cerca lo zinco versandovi dell'acido acetico, e facendovi gorgogliare dell'acido solfidrico; la presenza dello zinco si conosce quando nel liquido si forma un precipitato bianco di solfuro di zinco.

Nell'altra parte di liquido, per cercar l'alluminio, si versano alcune goccie d'acido cloridrico, indi un poco di cloruro ammonico onde impedire che l'allumina, la quale si precipita coll'aggiunta d'ammoniaca, si ridisciolga in un eccesso di questa.

Ora sul filtro abbiamo cromo, ferro e manganese, alla ricerca dei quali si procede nel modo seguente:

Prima di tutto si osserva se nel precipitato havvi presenza di manganese; per ciò fare se ne fonde una piccola parte sulla lamina di platino, aggiungendovi una miscela di nitrato di potassa e carbonato di soda, alla quale il manganese imparte una colorazione verde caratteristica. Scoperto il manganese, siccome il cromo allo stato di sesquiossido non sarebbe precipitato dal suo reattivo speciale, cosi necessita trasformarlo in un cromato, ciò che si fa appunto fondendo il rimanente precipitato colla miscela suddetta, riprendendo il tutto con alcool, il quale scioglie il solo cromato di potassa formatosi, lasciando indisciolti ferro e manganese; si filtra, e nel liquido filtrato versando dell'acetato piombico otterremo un precipitato giallo di cromato di piombo.

Ciò che rimane sul filtro si ridiscioglie con acido cloridrico, il liquido si addiziona di alcune goccie d'acido nitrico e si fa bollire, onde trasformare il protossido di ferro allo stato di sesquiossido; si versa poscia cloruro ammonico ed ammoniaca, ed il ferro precipita in rosso-

bruno grummoso; rimarrà disciolto il solo manganese già riconosciuto sulla lamina di platino.

Tale è il procedimento alloraquando nella soluzione è constatata l'assenza di fosfati.

Per scoprire i fosfati, in una parte di soluzione si versa dell'ammoniaca; il precipitato che si forma lo si ridiscioglie con acido nitrico, e nel liquido si versa, prima acetato di soda, il quale sostituisce l'acido nitrico libero svolgendo acido acetico; poscia del cloruro ferrico, il quale precipita l'acido fosforico allo stato di fosfato ferrico insolubile nell'acido acetico.

È duopo però avvertire di versare piccola quantità di cloruro ferrico, imperocchè l'eccesso formerebbe dell'acetato ferrico, il quale tiene disciolto il fosfato ferrico, non essendovi più acido acetico libero.

Riconosciuta la presenza dei fosfati (che in generale sono quelli di barite, stronziana e calce, di raro d'allumina) dal liquido rimanente, si separano nel modo seguente:

Si versa ammoniaca, ed il precipitato che si ottiene ben lavato lo si ridiscioglie con acido nitrico; si tratta la soluzione con acido solforico diluito ed allora precipitano stronziana e barite allo stato di solfati; si filtra, e nel liquido filtrato si versa alcool onde precipitare il solfato di calce insolubile in quello, si torna a filtrare, e quest'ultimo liquido si unisce al primo ottenuto dopo il trattamento con ammoniaca; e così ritengonsi separati i fosfati.

Le tre basi precipitate, cioè barite, stronziana e calce siccome sono allo stato di solfati, per separarle bisogna sottoporle alla disaggregazione, la quale già conosciamo.

Col liquido che rimane si procede come in una soluzione, nella quale non vi fossero fosfati, e che esponemmo più sopra.

cloro-platinato-potassico ottenuto, avremo del cloruro di potassio e del platino metallico.

Veniamo adunque ancora al nostro liquido, e di esso serviamoci pella ricerca dell' arsenico, dello stagno e dell' antimonio.

È tale ricerca difficile, esigendosi cautele e pratica molta; ciononostante esporremo nel miglior modo possibile il procedimento.

Molti sono i metodi che si conoscono a tale scopo; io ne dirò uno lasciando a chi studia la buona volontà di applicare gli altri, i quali trovansi in molti trattati.

Consiste nel fondere a secco i tre solfuri con carbonato di soda, e nitrato o carbonato di potassa; con questa operazione si converte il solfuro di stagno in acido stannico, e gli altri due in antimoniato ed arseniato di soda; tanto l' acido stannico, come l' antimoniato di soda sono insolubili; quindi lisciviando la massa con acqua noi esporteremo il solo arseniato di soda solubile.

Il liquido della lisciviazione va prima addizionato di acido cloridrico, onde decomporre l' eccesso di carbonato sodico e nitrato di potassa, indi versando del nitrato d' argento si otterrà un precipitato rosso-mattone di arseniato d' argento.

Il rimanente della massa ben lavata si tratta con soda o potassa caustica, la quale trasforma l' acido stannico in stannato di soda, o potassa solubile, osservando di compiere la reazione a caldo.

Nel liquido si scopre lo stagno facendovi gorgogliare dell' acido solfidrico, il quale dà origine ad un precipitato giallo-chiaro di solfuro di stagno insolubile nel carbonato d' ammoniaca, solubile nella potassa caustica, e nell' acido cloridrico a caldo.

Il rimanente della massa sarà costituito da antimoniato di soda.

Si ridiscioglie con acido cloridrico aggiungendovi dell' acido tartrico, e poscia facendovi gorgogliare dell' acido solfidrico si otterrà un precipitato giallo aranciato di pentasolfuro di antimonio.

Il solfuro ammonico, e gli alcali liberi sciolgono il pentasolfuro d' antimonio.

Per la separazione dell' arsenico e dell' antimonio, sonvi diversi metodi, come quelli di Marsh, Fresenius, Reinsch; ma questi trovandosi assai diffusamente descritti in molti testi, credo superfluo il riportarli. Ad ogni modo il trattato d' analisi qualitativa del Pavesi ne parla già d' avantaggio.

OSSERVAZIONI.

In tutto il procedimento analitico qualitativo fin' ora trattato noi supponemmo sempre che la sostanza fosse allo stato di soluzione. Presentandosi assai di frequente il caso che si debba stabilire l' analisi sopra masse solide è bene avvertire che per nulla affatto si inverte, e si altera l' ordine descritto.

Solo che si deve farne la soluzione, incominciando a trattare la massa con acqua ed osservare se havvi nulla di solubile in essa, e passare all' acido più forte tenendo conto della parte insolubile onde poterla sottoporre alla disaggregazione, la quale trovasi già spiegata nel principio del presente trattato.

Alcune volte le proprietà e caratteri fisici della sostanza rendono già facile la ricerca dei corpi che la costituiscono; per es. se sottopostane alquanta alla calcinazione essa deflagra, noi addurremo da ciò la presenza di nitrati.

La colorazione che alcune volte assume il solvente è già per sè il carattere della presenza di un corpo; infatti le soluzioni dei sali di sesquiossido di cromo sono di un verde scuro; quelle dei sali d'acido cromico sono gialle.

L'effervescenza pure ci indica la presenza di carbonati, e quindi d'acido carbonico.

L'insolubilità nella maggior parte dei casi indica la presenza di silicati, di fosfati, e quindi d'acido silicico e fosforico; come pure alcuni solfati insolubili danno luogo al medesimo carattere.

Egli è bene osservare che la soluzione della sostanza disaggregata va analizzata a parte; a meno che nella disaggregazione non si abbia impiegato l'acido fluoridrico. Nel caso che si usasse il carbonato di soda, ed il cianuro di potassio, mescolando la soluzione della parte solubile con quella della parte disaggregata incorreremmo nell'errore di cercare la soda o la potassa che abbiamo aggiunto noi stessi.



RICERCA E REAZIONI DEGLI ACIDI PRINCIPALI.

Primo gruppo.

Come le basi anche gli acidi si distinguono in gruppi.

Essi sono tre cioè: Acidi che nelle soluzioni neutre vengono precipitati o dall' acetato di barite, o dal cloruro di bario.

Acidi che non vengono precipitati dai sali baritici, ma precipitano col nitrato d'argento.

Acidi che non vengono precipitati nè dai sali baritici, nè dai sali d' argento.

Degli acidi che dovremo per ora occuparsi noi appartengono al primo gruppo l'acido solforico e fosforico.

Acido solforico. — Per scoprire e separare l' acido solforico da una soluzione, conviene renderla acida, onde impedire che col reattivo generale precipitino altri acidi, come sarebbe il fosforico; l' aggiunta poscia dell' acetato di barite determina un precipitato bianco, polverolento, suddivisibilissimo di solfato di barite insolubile negli acidi. Qui fa duopo osservare che la soluzione sia leggermente acida ed allungata, perocchè l' eccesso di acido libero potrebbe dar luogo ad un sale baritico, il quale essendo pure insolubile potrebbe indurre degli errori.

Acido fosforico. — Molti sono i corpi, che in natura si trovano combinati a questo acido.

La ricerca dell' acido fosforico si fa o col cloruro ferrico, o col molibdato d' ammoniaca.

Adoperando il primo reagente si deve procedere nel seguente modo:

Si acidifica leggermente la soluzione contenente l' acido fosforico, indi si addiziona di acetato di soda, il quale sostituisce l' acido libero se vi è, sviluppando acido acetico; l' aggiunta poscia di qualche goccia di cloruro ferrico precipita l' acido fosforico in bianco fioccoso, allo stato di fosfato ferrico, il quale in presenza dell' acido acetico libero rimane insolubile.

È perciò che bisogna andar cauti nell' aggiunta del cloruro ferrico, imperocchè questi in eccesso produrrebbe dell' acetato ferrico, il quale terrebbe disciolto il fosfato ferrico.

È assai più sensibile il molibdato di ammoniaca, qualora non sienvi presenti delle materie organiche, come acido tartrico ecc.

Si prepara una soluzione di molibdato di ammoniaca in una data quantità di acqua, e vi si aggiunge dell' acido nitrico in eccesso; (*) in questa si versano alcune goccie della soluzione contenente l' acido fosforico (evitandone l' eccesso perchè terrebbe disciolto il precipitato) e tosto si ottiene un bel precipitato giallo pallido, alquanto pesante, di fosfato-molibdico-ammonico solubile nell' ammoniaca, e riprecipitabile dal fosfato di magnesia, in presenza di sali ammonici.

Questo reattivo è utile assai quando l' acido fosforico si trova nella sostanza combinato o coll' allumina o col ferro.

(*) Se noi facessimo direttamente la soluzione nell' acido nitrico del molibdato d' ammoniaca precipiterebbe l' acido molibdico.

Secondo gruppo.

Fra gli acidi del secondo gruppo primeggia l' acido cloridrico.

La sua ricerca è facile ed è fondata sull' insolubilità del precipitato che dà col nitrato d' argento.

Nella soluzione anche diluita si versa del nitrato d' argento, il quale darà luogo ad un precipitato bianco-fioccoso di cloruro d' argento, suscettibile di annerisi per l' azione della luce. Questo precipitato è solubile nell' ammoniacà e riprecipitabile dell' acido nitrico.

Terzo gruppo.

Appartiene a questo gruppo finalmente l' acido nitrico.

Non potendosi ottenere precipitati nella ricerca dell'acido nitrico, stante alla solubilità di tutti i suoi sali, così ci basterà una reazione particolare, che dà luogo col solfato di ferro.

Per svelare anche le minime traccie di acido nitrico in una soluzione, si procede come segue:

Alla soluzione si aggiunge eguale volume di acido solforico, indi fatta in una provetta un' altra soluzione concentrata di solfato di ferro, si versa in quest' ultima a goccia a goccia, e dietro le pareti della provetta il liquido contenente l'acido nitrico. Tosto si vedranno formarsi nella provetta due strati, e nell' inferiore costituito da solfato di ferro, comparirà una colorazione bruna, formata da una speciale combinazione del solfato di ferro col bios-

sido di nitrogeno. È prodotto questo liquido dalla riduzione che avviene dell' acido nitrico in contatto col solfato di ferro.

Necessita che i liquidi sieno freddi, e che si eviti l'eccesso nell'aggiunta della soluzione contenente l'acido nitrico, imperocchè tale eccesso farebbe scomparire la colorazione caratteristica.

AVVERTENZE.

Egli è ovvio che l'analisi chimica qualitativa sarebbe incompleta se oltre la ricerca delle basi non studiasse quella delli acidi.

Siccome però lo studio di quest' ultima offre maggiori considerazioni che non sia quella delle basi, così non avendo il tempo materiale per rendere completo questo procedimento pratico colla ricerca degli acidi, mi limitai ad accennare ad alcuni dei più importanti lasciando il cortese e studioso principiante col diritto di vedere quanto prima svolto il procedimento pratico anche di quest' ultima parte dell' analisi.

FINE.





